



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C11D 17/06, 3/10, 3/20, 3/37, 7/26, 7/12	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/35011 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 13. August 1998 (13.08.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/00448 (22) Internationales Anmeldedatum: 28. Januar 1998 (28.01.98) (30) Prioritätsdaten: 197 04 229.5 6. Februar 1997 (06.02.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHNEPP-HENTRICH, Kathrin [DE/DE]; Carlo-Schmid-Strasse 74, D-40595 Düsseldorf (DE). KRUSE, Hans-Friedrich [DE/DE]; Am Hallenbad 44, D-41352 Korschenbroich (DE). LIET- ZMANN, Andreas [DE/DE]; Kuthsweg 31, D-40231 Düsseldorf (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: USE OF ADDITIVES CONTAINING CO-BUILDERS IN DETERGENTS AND CLEANING AGENTS (54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON COBUILDER-HALTIGEN ADDITIVEN IN WASCH- ODER REINIGUNGSMITTELN (57) Abstract <p>The invention relates to an additive for use in detergents or cleaning agents, having a polyfunctional but at least bifunctional effect in the washing or cleaning solution by helping to soften the solution and promoting foam formation, and containing bicarbonate and organic polycarboxylic acids. According to the invention, the additive also contains an additional raw material or compound, which is present in its solid state at a pressure of 1 bar and at temperatures below 45 °C, but at processing conditions is present in liquid form and in said liquid form serves as a water-soluble binder. According to the invention, the quantity of bicarbonate, organic polycarboxylic acids and binder contained in the additives is at least 60 weight percent and the quantity of tensides between 0 and less than 5 weight percent. Of particular benefit is the use of additives containing between 80 and 100 weight percent bicarbonate, organic polycarboxylic acid and binder and between 0 and 5 weight percent tensides, preference being given to a tenside-free additive. A preferred form of detergents or cleaning agents containing such additives present only very little residue.</p> (57) Zusammenfassung <p>Ein Additiv für die Verwendung in Wasch- oder Reinigungsmitteln, das eine polyfunktionelle, zumindest aber bifunktionelle Wirkung in der Wasch- oder Reinigungsflotte aufweist, indem es zur Wasserenthärtung der Flotte und zur Förderung der Schaumbildung in der Flotte beiträgt, enthält Bicarbonat und organische Polycarbonsäuren, wobei erfindungsgemäß zusätzlich ein Rohstoff oder Compound, der bzw. das bei einem Druck von 1 bar und Temperaturen unterhalb von 45 °C in fester Form vorliegt, unter den Verarbeitungsbedingungen aber als Schmelze vorliegt, wobei diese Schmelze als in Wasser löslicher Binder dient, enthalten ist, mit der Maßgabe, daß der Gehalt der Additive an Bicarbonat, organischen Polycarbonsäuren und Binder mindestens 60 Gew.-% beträgt und das Additiv Tenside in Mengen von 0 bis unterhalb 5 Gew.-% enthält. Besonders vorteilhaft ist die Verwendung von Additiven, die einen Gehalt an Bicarbonat, organischen Polycarbonsäuren und Binder von 80 bis 100 Gew.-% und an Tensiden von 0 bis 5 Gew.-% aufweisen, wobei ein tensidfreies Additiv bevorzugt ist. Wasch- oder Reinigungsmittel, welche derartige Additive enthalten, weisen in einer bevorzugten Ausführungsform nur sehr geringe Rückstände auf.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verwendung von Cobuilder-haltigen Additiven in Wasch- oder Reinigungsmitteln

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Cobuilder-haltigen Additiven in Wasch- oder Reinigungsmitteln, welches nicht nur ein sehr gutes Löseverhalten aufweist und zur schnellen Enthärtung der Wasch- bzw. Reinigungsflotte beiträgt, sondern auch das Einspülverhalten von Wasch- oder Reinigungsmitteln verbessert. Zusätzlich fördert das Mittel die Schaumbildung und trägt damit in der Waschflotte zur schonenden Reinigung von Textilien bei. Entsprechende Wasch- oder Reinigungsmittel weisen ein geringes Rückstandsverhalten auf.

Der Stand der Technik kennt bereits mehrere Additive für Wasch- oder Reinigungsmittel, welche als Komponenten u.a. auch Alkalimetallcarbonate bzw. Alkalimetallbicarbonate und organische Säuren wie Citronensäure enthalten.

Beispielsweise wird in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 737 738 (Cleantabs) eine Percarbonat-haltige Tablette beschrieben, welche zusätzlich 5 bis 35 Gew.-% Citronensäure und gegebenenfalls auch bis zu 25 Gew.-% Bicarbonat und bis zu 8 Gew.-% Polyethylenglykole enthalten kann.

Die deutsche Patentanmeldung DE-A-42 03 169 (BASF) beschreibt ein Bleichaktivatorgranulat, enthaltend Benzoxazinon-Derivate und 2 bis 70 Gew.-% weitere übliche Bestandteile, zu denen beispielsweise Tenside, aber auch Polymere, Polysaccharide, Polyalkylenglykole, neutrale, alkalisch oder sauer wirkende Salze von anorganischen Säuren sowie organische Carbonsäuren gezählt werden.

Die japanische Patentanmeldung JP-A-02/255800 (Kao) offenbart ebenfalls Bleichaktivatorgranulate mit Gehalten an Bleichaktivator von 10 bis 85 Gew.-%. Als weitere Inhaltsstoffe werden Niotenside, Polyethylenglykol, Citronensäure und Bicarbonat genannt.

Aus der japanischen Patentanmeldung JP-A-58/213714 (Kao) sind wasch- oder reinigungsaktive Tabletten, auch Badreiniger, bekannt, welche Bicarbonat, Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse zwischen 2000 und 10000 sowie Polycarbonsäuren enthalten. Dabei wird zunächst das Bicarbonat mit dem Polyethylenglykol vermischt, bei Temperaturen zwischen 60 und 100 °C aufgeschmolzen, anschließend abgekühlt, pulverisiert, mit der Polycarbonsäure, insbesondere Citronensäure, vermischt, und anschließend verpreßt. Derartig

hergestellte Tabletten sind frei von Chipping (Verschlechterung der Optik der Oberflächen durch Vertiefungen).

Die deutsche Patentanmeldung DE-A-38 25 317 (Lab. Hausmann) hingegen beschreibt Pulver oder Tabletten, welche als Kontaktlinsenreiniger verwendet werden und die neben Wasserstoffperoxid und Mangan-EDTA vor allem Alkalimetallbicarbonat, Citronensäure und Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 6000 enthalten.

In der japanischen Offenlegungsschrift JP 04/100900 werden schäumende Badezusätze oder Desinfektionsmittel beschrieben, wobei durch eine schäumende Komponente B sichergestellt werden soll, daß die eigentlich wesentliche Komponente A im Waschwasser gleichmäßig verteilt wird.

Keines der genannten Dokumente des Standes der Technik beschreibt die Verwendung von pulverförmigen bis granularen Additiven für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln, welche neben der Wasserenthärtung der Wasch- bzw. Reinigungsflotte auch zur Förderung der Schaumbildung beitragen.

Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, ein Additiv für die Verwendung in Wasch- oder Reinigungsmitteln bereitzustellen, das eine polyfunktionelle, zumindest aber bifunktionelle Wirkung in der Wasch- oder Reinigungsflotte aufweist, indem es zur Wasserenthärtung der Flotte und zur Förderung der Schaumbildung in der Flotte beiträgt.

Gegenstand der Erfindung ist damit in einer ersten Ausführungsform die Verwendung eines pulverförmigen bis granularen Additivs für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln zur Wasserenthärtung der Wasch- oder Reinigungsflotte und gleichzeitigen Förderung der Schaumbildung in der Flotte, enthaltend Bicarbonat und organische Polycarbonsäuren, wobei erfindungsgemäß zusätzlich ein Rohstoff oder Compound, der bzw. das bei einem Druck von 1 bar und Temperaturen unterhalb von 45 °C in fester Form vorliegt, unter den Verarbeitungsbedingungen aber als Schmelze vorliegt, wobei diese Schmelze als in Wasser löslicher Binder dient, enthalten ist, mit der Maßgabe, daß der Gehalt der Additive an Bicarbonat, organischen Polycarbonsäuren und Binder mindestens 60 Gew.-% beträgt und das Additiv Tenside in Mengen von 0 bis unterhalb 5 Gew.-% enthält.

Derartige Additive können sowohl in Wasch- oder Reinigungsmitteln für den maschinellen als auch für den manuellen Gebrauch eingesetzt werden. Insbesondere in maschinellen

Waschmitteln trägt die Schaumbildung dazu bei, die negativen Auswirkungen der Mechanik der Waschmaschine auf insbesondere hochwertige Textilien zu mildern. Es wird hierdurch eine schonendere Reinigung der Textilien erreicht.

Bezüglich manueller Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere für Handwaschmittel oder für Reinigungsmittel für harte Oberflächen, ist es im allgemeinen wünschenswert, die Schaumbildung zu fördern. Die positiven Auswirkungen eines erfindungsgemäßen Additivs bzw. einer erfindungsgemäßen Verwendung derartiger Additive im manuellen Gebrauch sind damit offensichtlich.

Die erfindungsgemäß verwendeten Additive weisen ein ausgezeichnetes Löseverhalten in Wasser auf und tragen somit zur Verbesserung des Einspülverhaltens von Wasch- oder Reinigungsmitteln für den maschinellen Gebrauch bei.

Die pulverförmigen bis granularen Additive können je nach ihrer Herstellung Schüttgewichte zwischen etwa 300 und 800 g/l aufweisen. Vorteilhafterweise wird das Schüttgewicht dem gewünschten Schüttgewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels angepaßt. Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung dieser Additive wird weiter unten beschrieben.

Die wesentlichen Inhaltsstoffe des Additivs sind Bicarbonat, organische Polycarbonsäure und das wie oben definierte Bindemittel.

Als Bicarbonat können sowohl Natriumbicarbonat als auch Kaliumbicarbonat in dem Additiv enthalten sein, wobei jedoch Natriumbicarbonat bevorzugt ist. Der Gehalt der Additive an Bicarbonat beträgt vorzugsweise mehr als 30 Gew.-% und liegt in besonders vorteilhaften Ausführungsformen sogar deutlich oberhalb von 40 Gew.-%.

Als organische Polycarbonsäuren können diejenigen eingesetzt werden, die bzw. deren Salze üblicherweise als organische Builder oder Cobuilder in Wasch- oder Reinigungsmitteln enthalten sind. Hierzu zählen beispielsweise Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Als bevorzugt sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen, insbesondere aber Citronensäure und gegebenenfalls Mischungen von Citronensäure mit anderen Polycarbonsäuren zu nennen. Prinzipiell fallen auch (co-) polymere Polycarbonsäure wie Po-

lyacrylsäure, Polymaleinsäure oder Copolymere aus Acrylsäure, Maleinsäureanhydrid und gegebenenfalls Vinylacetat unter diese Definition. Die Verwendung dieser (co-) polymeren Polycarbonsäuren ist jedoch aus heutiger Sicht eindeutig weniger bevorzugt.

Die organischen Polycarbonsäuren sind in den Additiven vorzugsweise in Mengen von 20 bis 50 Gew.-% enthalten, wobei eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung vorsieht, daß der Gehalt an Bicarbonat in dem Additiv immer größer ist als der Gehalt an organischer Polycarbonsäure. Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, wenn das Additiv Natriumbicarbonat und Citronensäure im Molverhältnis von etwa 3:1 enthält, wobei ein Verhältnis von 3,5:1 durchaus bevorzugt ist, während ein Verhältnis von 2,5:1 als weniger vorteilhaft angesehen wird.

Der dritte wesentliche Inhaltsstoff der Additive ist ein Rohstoff oder ein Compound, welcher oder welches als Bindemittel dient, zwar bei Raumtemperatur fest ist, während der Herstellung der Additive unter den Verfahrensbedingungen aber flüssig in Form einer Schmelze vorliegt. Das Bindemittel selber kann entweder geschmolzen auf das Vorgemisch, enthaltend Bicarbonat und organische Polycarbonsäure, aufgedüst oder zu diesem Vorgemisch zuge tropft werden, zum anderen hat es sich aber auch als vorteilhaft erwiesen, das Bindemittel in fester Form als Pulver in das Vorgemisch einzubringen. Der Schmelzpunkt bzw. der Erweichungspunkt liegt bei einem Druck von 1 bar bei mindestens 45 °C und (insbesondere aus ökonomischen Gründen) vorzugsweise unterhalb von 200 °C, insbesondere unterhalb von 150 °C. Wird der Binder in Form einer Schmelze in das Vorgemisch eingebracht, so beträgt die Temperatur in dem Schmelzgefäß ebenfalls mehr als 45 °C bis maximal etwa 200 °C, wobei die Temperatur in dem Schmelzgefäß die Schmelztemperatur bzw. die Temperatur des Erweichungspunkts des Bindemittels bzw. der Bindemittelmischung durchaus signifikant übersteigen kann.

Wird ein Bindemittel mit hohem Schmelzpunkt bzw. hohem Erweichungspunkt gewählt, so muß in dem Verarbeitungsschritt eine Temperatur eingestellt werden, welche das Aufschmelzen des Bindemittels sicherstellt. Hingegen ist die untere Grenze für den Schmelzpunkt bzw. den Erweichungspunkt deshalb von hoher Bedeutung, da bei Schmelzpunkten bzw. Erweichungspunkten unterhalb von 45 °C in der Regel ein Endprodukt erhalten wird, das schon bei Raumtemperatur und leicht erhöhten Temperaturen um 30 °C, also bei sommerlichen Temperaturen und unter Lager- bzw. Transportbedingungen zum Verkleben neigt. Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, wenn wenige Grade, beispielsweise 2 bis 20 °C, oberhalb des Schmelzpunkts bzw. oberhalb des Erweichungspunkts gearbeitet wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein Bindemittel eingesetzt, daß bei Temperaturen bis maximal 130°C, vorzugsweise bis maximal 100 °C und insbesondere bis 90 °C bereits vollständig als Schmelze vorliegt. Das Bindemittel muß also je nach Verfahren und Verfahrensbedingungen ausgewählt werden oder die Verfahrensbedingungen, insbesondere die Verfahrenstemperatur, müssen - falls ein bestimmtes Bindemittel gewünscht wird - an das Bindemittel angepaßt werden.

Bevorzugte Bindemittel, die allein oder in Mischung mit anderen Bindemitteln eingesetzt werden können, sind Polyethylenglykole, 1,2-Polypropylenglykole sowie modifizierte Polyethylenglykole und Polypropylenglykole. Zu den modifizierten Polyalkylenglykolen zählen insbesondere die Sulfate und/oder die Disulfate von Polyethylenglykolen oder Polypropylenglykolen mit einer relativen Molekülmasse zwischen 600 und 12000 und insbesondere zwischen 1000 und 4000. Eine weitere Gruppe besteht aus Mono-und/oder Disuccinaten der Polyalkylenglykole, welche wiederum relative Molekülmassen zwischen 600 und 6000, vorzugsweise zwischen 1000 und 4000 aufweisen. Für eine genauere Beschreibung der modifizierten Polyalkylenglykolether wird auf die Offenbarung der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/02176 verwiesen. Im Rahmen dieser Erfindung zählen zu Polyethylenglykolen solche Polymere, bei deren Herstellung neben Ethylenglykol ebenso C₃-C₅-Glykole sowie Glycerin und Mischungen aus diesen als Startmoleküle eingesetzt werden. Ferner werden auch ethoxylierte Derivate wie Trimethylol-propan mit 5 bis 30 EO umfaßt.

Die vorzugsweise eingesetzten Polyethylenglykole können eine lineare oder verzweigte Struktur aufweisen, wobei insbesondere lineare Polyethylenglykole bevorzugt sind.

Zu den insbesondere bevorzugten Polyethylenglykolen gehören solche mit relativen Molekülmassen bis zu 12000, vorteilhafterweise um 4000, wobei Polyethylenglykole mit relativen Molekülmassen unterhalb 3500 und oberhalb 5000 insbesondere in Kombination mit Polyethylenglykolen mit einer relativen Molekülmasse um 4000 eingesetzt werden können und derartige Kombinationen vorteilhafterweise zu mehr als 50 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Menge der Polyethylenglykole, Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse zwischen 3500 und 5000 aufweisen. Als Bindemittel können jedoch auch Polyethylenglykole eingesetzt werden, welche an sich bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar in flüssigem Zustand vorliegen; hier ist vor allem von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 200, 400 und 600 die Rede. Allerdings sollten diese an sich flüssigen Polyethylenglykole nur in einer Mischung mit mindestens einem weiteren Bindemittel eingesetzt werden, wobei diese Mischung wieder den erfindungsgemäßen Anforderungen genügen muß,

also einen Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt von mindestens oberhalb 45 °C aufweisen muß.

Als vorteilhafte Bindemittel haben sich auch wasserfrei gequollene Polymere erwiesen, wie sie beispielsweise in der älteren, nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung 197 53 310.8 beschrieben werden.

Ebenso eignen sich als Bindemittel niedermolekulare Polyvinylpyrrolidone und Derivate von diesen mit relativen Molekülmassen bis maximal 30000. Bevorzugt sind hierbei relative Molekülmassenbereiche zwischen 3000 und 30000, beispielsweise um 10000. Polyvinylpyrrolidone werden vorzugsweise nicht als alleinige Bindemittel, sondern in Kombination mit anderen, insbesondere in Kombination mit Polyethylenglykolen, eingesetzt.

Als weitere geeignete Bindemittel haben sich auch Rohstoffe mit wasch- oder reinigungsaktiven Eigenschaften erwiesen, also beispielsweise nichtionische Tenside mit Schmelzpunkten von mindestens 45 °C oder Mischungen aus nichtionischen Tensiden und anderen Bindemitteln. Hierbei ist aber zu beachten, daß der Gehalt der Additive an Tensiden insgesamt weniger als 5 Gew.-% betragen soll. Zu den bevorzugten nichtionischen Tensiden gehören alkoxylierte Fett- oder Oxoalkohole, insbesondere C₁₂-C₁₈-Alkohole. Dabei haben sich Alkoxylierungsgrade, insbesondere Ethoxylierungsgrade von durchschnittlich 18 bis 80 AO, insbesondere EO pro Mol Alkohol und Mischungen aus diesen als besonders vorteilhaft erwiesen. Vor allem Fettalkohole mit durchschnittlich 18 bis 35 EO, insbesondere mit durchschnittlich 20 bis 25 EO, zeigen vorteilhafte Bindereigenschaften im Sinne der vorliegenden Erfindung. Gegebenenfalls können in Bindemittelmischungen auch ethoxylierte Alkohole mit durchschnittlich weniger EO-Einheiten pro Mol Alkohol enthalten sein, beispielsweise Talgalkohol mit 14 EO. Allerdings ist es bevorzugt, diese relativ niedrig ethoxylierten Alkohole nur in Mischung mit höher ethoxylierten Alkoholen einzusetzen. Vorteilhafterweise beträgt der Gehalt der Bindemittel an diesen relativ niedrig ethoxylierten Alkoholen weniger als 50 Gew.-%, insbesondere weniger als 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an eingesetztem Bindemittel. Vor allem üblicherweise in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzte nichtionische Tenside wie C₁₂-C₁₈-Alkohole mit durchschnittlich 3 bis 7 EO, welche bei Raumtemperatur an sich flüssig vorliegen, sind vorzugsweise in den Bindemittelmischungen nur in den Mengen vorhanden, daß dadurch weniger als 2 Gew.-% dieser nichtionischen Tenside, bezogen auf das Additiv, bereitgestellt werden. Wie bereits oben beschrieben ist es allerdings weniger bevorzugt, in den Bindemittelmischungen bei Raumtemperatur flüssige nichtionische Tenside einzusetzen. In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform sind

derartige nichtionische Tenside aber kein Bestandteil der Bindemittelmischung, da diese nicht nur den Erweichungspunkt der Mischung herabsetzen, sondern auch zur Klebrigkeit des Additivs beitragen können und außerdem durch ihre Neigung, beim Kontakt mit Wasser zu Vergelungen zu führen, auch dem Erfordernis der schnellen Auflösung des Additivs entgegenwirken könnten. Ebenso ist es nicht bevorzugt, daß übliche in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzte Aniontenside oder deren Vorstufen, die Aniontensidsäuren, in der Bindemittelmischung enthalten sind.

Andere nichtionische Tenside, die als Bindemittel geeignet sind, stellen die nicht zu Vergelungen neigenden Fettsäuremethylesterethoxylate, insbesondere solche mit durchschnittlich 10 bis 25 EO dar (genauere Beschreibung dieser Stoffgruppe siehe unten). Besonders bevorzugte Vertreter dieser Stoffgruppe sind überwiegend auf C₁₆-C₁₈-Fettsäuren basierende Methylester, beispielsweise gehärteter Rindertalgmethylester mit durchschnittlich 12 EO oder mit durchschnittlich 20 EO.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als Bindemittel eine Mischung eingesetzt, welche C₁₂-C₁₈-Fettalkohol auf Basis Kokos oder Talg mit durchschnittlich 20 EO und Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 400 bis 4000 eingesetzt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als Bindemittel eine Mischung eingesetzt, welche überwiegend auf C₁₆-C₁₈-Fettsäuren basierende Methylester mit durchschnittlich 10 bis 25 EO, insbesondere gehärteten Rindertalgmethylester mit durchschnittlich 12 EO oder durchschnittlich 20 EO, und einem C₁₂-C₁₈-Fettalkohol auf Basis Kokos oder Talg mit durchschnittlich 20 EO und/oder Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 400 bis 4000 enthält.

Als besonders vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung haben sich Bindemittel erwiesen, die entweder allein auf Polyethylenglykolen mit einer relativen Molekülmasse um 4000 oder um 6000 oder auf einer Mischung aus C₁₂-C₁₈-Fettalkohol auf Basis Kokos oder Talg mit durchschnittlich 20 EO und einem der oben beschriebenen Fettsäuremethylesterethoxylate oder auf einer Mischung aus C₁₂-C₁₈-Fettalkohol auf Basis Kokos oder Talg mit durchschnittlich 20 EO, einem der oben beschriebenen Fettsäuremethylesterethoxylate und einem Polyethylenglykol, insbesondere mit einer relativen Molekülmasse um 4000, basieren.

Weitere geeignete Bindemittel stellen Trimethylolpropylene etc (Handelsprodukte der Firma BASF, Bundesrepublik Deutschland) dar.

Außerdem können als weitere Bindemittel allein oder in Kombination mit anderen Bindemitteln auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$ eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4. Insbesondere sind solche Alkylglykoside geeignet, welche einen Erweichungsgrad oberhalb 80 °C und einen Schmelzpunkt oberhalb von 140 °C aufweisen. Ebenfalls geeignet sind hochkonzentrierte Compounds mit Gehalten von mindestens 70 Gew.-% Alkylglykosiden, vorzugsweise mindestens 80 Gew.-% Alkylglykosiden. Unter Einsatz hoher Scherkräfte kann die Schmelzagglomeration und insbesondere die Schmelzextrusion mit derartig hochkonzentrierten Compounds bereits bei Temperaturen durchgeführt werden, welche oberhalb des Erweichungspunkts, aber noch unterhalb der Schmelztemperatur liegen. Obwohl Alkylglykoside auch als alleinige Binder eingesetzt werden können, ist es bevorzugt, Mischungen aus Alkylglykosiden und anderen Bindemitteln einzusetzen. Insbesondere sind hier Mischungen aus Polyethylenglykolen und Alkylglykosiden, vorteilhafterweise in Gewichtsverhältnissen von 25:1 bis 1:5 unter besonderer Bevorzugung von 10:1 bis 2:1.

Ebenfalls als Bindemittel, insbesondere in Kombination mit Polyethylenglykolen und/oder Alkylglykosiden, geeignet sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I), in der R^1CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^2 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht.



Vorzugsweise leiten sich die Polyhydroxyfettsäureamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),



in der R^3 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R^4 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R^5 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl-}$ oder Phenylreste bevorzugt sind, und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes steht. [Z] wird auch hier vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuckers wie Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose erhalten. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Patentanmeldung WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden. Besonders bevorzugte Glucamide schmelzen bereits bei 95 bis 105 °C. Aber auch hier - wie bei den Alkylglykosiden - reichen im erfindungsgemäßen Verfahren normalerweise Arbeitstemperaturen aus, welche oberhalb der Erweichungstemperatur, aber unterhalb der Schmelztemperatur liegen.

Der Gehalt an Bindemittel bzw. Bindemitteln im Additiv beträgt vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%, insbesondere 7 bis 12 Gew.-%. Dabei werden in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung keine Tenside als Binder eingesetzt, so daß in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung tensidfreie Additive verwendet werden. Bevorzugt verwendete Bindemittel sind Polyalkylenglykole, insbesondere Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse oberhalb von 2000, vor allem mit einer relativen Molekülmasse von 4000 oder von 6000.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sieht vor, daß der Gehalt der Additive an Bicarbonat, organischen Polycarbonsäuren und Bindemittel oberhalb von 65 Gew.-% liegt.

Weitere Bestandteile dieses Additivs können übliche Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln (mit der Maßgabe, daß der Tensidgehalt kleiner 5 Gew.-% beträgt) sein, beispielsweise Bleichaktivatoren und/oder Bleichkatalysatoren, sowie Farb- und oder Duftstoffe.

Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und die aus den deutschen Patentanmeldungen DE-A-196 16 693 und DE-A-196 16 767 bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 525 239 beschriebene Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam, die aus den internationalen Patentanmeldungen WO-A-94/27970, WO-A-94/28102, WO-A-94/28103, WO-A-95/00626, WO-A-95/14759 und WO-A-95/17498 bekannt sind. Die aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 16 769 bekannten hydrophil substituierten Acylacetale und die in der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 16 770 sowie der internationalen Patentanmeldung WO-A-95/14075 beschriebenen Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden.

Der Bleichaktivator kann in bekannter Weise mit Hüllsubstanzen überzogen oder, gegebenenfalls unter Einsatz von Hilfsmitteln, insbesondere Methylcellulosen und/oder Carboxymethylcellulosen, granuliert oder extrudiert/pelletiert worden sein und gewünschtenfalls weitere Zusatzstoffe, beispielsweise Farbstoff, enthalten. Vorzugsweise enthält ein derartiges Granulat über 70 Gew.-%, insbesondere von 90 bis 99 Gew.-% Bleichaktivator. Vorzugsweise wird ein Bleichaktivator eingesetzt, der unter Waschbedingungen Peressigsäure bildet.

Zusätzlich zu den oben aufgeführten konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle

können auch die aus den europäischen Patentschriften EP-A-0 446 982 und EP-A-0 453 003 bekannten Sulfonimine und/oder bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe als sogenannte Bleichkatalysatoren enthalten sein. Zu den in Frage kommenden Übergangsmetallverbindungen gehören insbesondere die aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-195 29 905 bekannten Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Salenkomplexe und deren aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 20 267 bekannte N-Analogverbindungen, die aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-195 36 082 bekannten Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Carbonylkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 05 688 beschriebenen Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Ruthenium-, Molybdän-, Titan-, Vanadium- und Kupfer-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden, die aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 20 411 bekannten Kobalt-, Eisen-, Kupfer- und Ruthenium-Amminkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung DE-A-44 16 438 beschriebenen Mangan-, Kupfer- und Kobalt-Komplexe, die in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 272 030 beschriebenen Kobalt-Komplexe, die aus der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 693 550 bekannten Mangan-Komplexe, die aus der europäischen Patentschrift EP-A-0 392 592 bekannten Mangan-, Eisen-, Kobalt- und Kupfer-Komplexe und/oder die in der europäischen Patentschrift EP-A-0 443 651 oder den europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 458 397, EP-A-0 458 398, EP-A-0 549 271, EP-A-0 549 272, EP-A-0 544 490 und EP-A-0 544 519 beschriebenen Mangan-Komplexe. Kombinationen aus Bleichaktivatoren und Übergangsmetall-Bleichkatalysatoren sind beispielsweise aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 13 103 und der internationalen Patentanmeldung WO-A-95/27775 bekannt.

Bleichaktivatoren und/oder Bleichkatalysatoren werden vorzugsweise in Mengen von 5 bis 35 Gew.-%, insbesondere bis maximal 30 Gew.-% eingesetzt, da durch die Bleichaktivatoren und Katalysatoren das Löseverhalten der Additive negativ beeinflusst wird.

Aus obigem Grund werden in einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung Additive in Wasch- oder Reinigungsmitteln verwendet, die nur geringe Mengen an Bleichaktivatoren und/oder Bleichkatalysatoren aufweisen. Wird besonderes Augenmerk auf das Löseverhalten und das Rückstandsverhalten der Additive gelegt, so ist es bevorzugt, daß die Additive frei von Bleichaktivatoren und/oder Bleichkatalysatoren sind. Diese Additive bestehen dabei zu 80 bis 100 Gew.-%, insbesondere zu 90 bis 100 Gew.-% aus Bicarbonat, orga-

nischer Polycarbonsäure und einem Bindemittel wie oben definiert und zu 0 bis 5 Gew.-% aus Tensiden, wobei tensidfreie Additive bevorzugt sind.

Eine vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung sieht dabei vor, daß die erfindungsgemäß verwendeten Additive 2 bis 10 Gew.-%, insbesondere 3 bis 8 Gew.-% Duftstoffe und/oder Farbstoffe in Mengen unterhalb 1 Gew.-%, vorzugsweise als Lösung in einem Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse unterhalb von 1000 oder verarbeitet in der Bindemittelschmelze, enthalten. Derartige Additive weisen ein sehr schnelles Löseverhalten auf und bewirken deshalb eine schnelle Ausbreitung des Duftes.

Die Herstellung der Additive zur erfindungsgemäßen Verwendung erfolgt vorzugsweise in einem Mischer, der für eine Schmelzgranulierung oder ein Coatingverfahren mit einer Schmelze geeignet ist, oder durch Granulierung in einer Wirbelschicht. Der Fachmann kennt dabei eine große Zahl an Mixern und Wirbelschichtvorrichtungen, in denen derartige Additive hergestellt werden können. Wesentlich ist dabei, daß das Bindemittel entweder bereits in Form einer Schmelze eingesetzt wird oder die Verarbeitungstemperatur auf solche Temperaturen eingestellt wird, daß das Bindemittel schmilzt oder zumindest plastisch erweicht.

Vorzugsweise werden die pulverförmigen bis granularen Additive in Wasch- oder Reinigungsmitteln in Mengen von 3 bis 10 Gew.-% verwendet.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird ein Wasch- oder Reinigungsmittel beansprucht, welches ein pulverförmiges bis granulares Additiv als Zumischkomponente enthält, das Bicarbonat, organische Polycarbonsäuren sowie ein Bindemittel wie oben definiert enthält, wobei das Additiv einen Gehalt an diesen drei Inhaltsstoffen von mindestens 60 Gew.-% beträgt. Das Additiv weist dabei Tenside lediglich in Mengen von 0 bis 5 Gew.-% auf. Derartige Additive weisen einen Rückstand (gemessen nach dem Rückstandstest) von maximal 10 Gew.-% auf. Die erfindungsgemäßen Mittel eignen sich insbesondere als Handwaschmittel für Textilien, als schäumende Allzweckreiniger oder Badreiniger sowie als Maschinenwaschmittel für Feinwäsche, Wolle und dergleichen. Die Additive werden bei der Herstellung der Wasch- oder Reinigungsmittel vorzugsweise nachträglich zugemischt.

Die Wasch- oder Reinigungsmittel können dabei üblichen Inhaltsstoffe wie anionische, nicht-ionische, kationische, zwitterionische und/oder amphotere Tenside in üblichen Mengen, vorzugsweise zwischen 5 und 40 Gew.-%, anorganische wasserlösliche Buildersubstanzen, beispielsweise Phosphate, kristalline Schichtsilikate, amorphe Silikate und/oder Alkalicarbo-

nat, aber auch anorganische wasserunlösliche Buildersubstanzen, beispielsweise Zeolith A, P und/oder X, weitere organische Buildersubstanzen, insbesondere (co-)polymere Salze der Acrylsäure und/oder der Maleinsäure, Bleichmittel, vorzugsweise Perborat und/oder Percarbonat, Bleichaktivatoren und/oder Bleichkatalysatoren wie oben beschrieben, Vergrauungsinhibitoren, Phosphonate, Farbstoffübertragungsinhibitoren und/oder Inhaltsstoffe, welche das Wiederaufziehen des Schmutzes verhindern, Enzyme, insbesondere Proteasen, Amylasen, Lipasen, Cellulasen und/oder (Per-)oxidasen, Schauminhibitoren sowie gegebenenfalls neutrale Salze wie Alkalimetallsulfate enthalten.

Besonders bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten das pulverförmige bis granulare Additiv in Mengen von 3 bis 10 Gew.-%, wobei insbesondere solche Additive in den Mitteln enthalten sind, welche frei von Bleichaktivatoren und/oder Bleichkatalysatoren sind.

In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform enthalten die Wasch- oder Reinigungsmittel ein Additiv als Zumischkomponente, welches Bicarbonat, organische Polycarbonsäuren und Binder in Mengen von 80 bis 100 Gew.-% sowie Tenside in Mengen von 0 bis 5 Gew.-% aufweist, wobei ein tensidfreies Additiv eindeutig bevorzugt ist. In dem Additiv sehr wohl enthalten sein können Duftstoffe in Mengen von 2 bis 10 Gew.-% und/oder Farbstoffe zu weniger als 1 Gew.-%.

Beispiele

Es wurden die Additive A, B und C der unten angegebenen Zusammensetzung hergestellt. Dabei wurden die Feststoffe in einem Mischer der Firma Lödige vorgelegt und Parfüm und das Bindemittel in geschmolzener Form in üblicher Weise zugegeben. Der Farbstoff in A und B wurde dabei vorab in die Bindemittelschmelze eingemischt.

Zusammensetzung in Gew.-%:

	A	B	C
Natriumhydrogencarbonat	49,1	34,47	50,0
Citronensäure (1 Mol Wasser)	35,6	25,0	40,0
Polyethylenglykol (relative Molekülmasse 4000)	10,0	7,0	10,0
Tetraacetylenhydriamin	-	29,8	-
Farbstoff (gelöst in PEG 4000)	0,0035	0,0035	-
Parfüm	5,3	3,73	-

Das Löseverhalten der Additive wurde anhand eines Rückstandstests gemessen: in einem 2 l-Becherglas wurden 8 g des zu testenden Additivs unter Rühren (800 U/min mit Laborrührer/Propeller-Rührkopf 1,5 cm vom Becherglasboden entfernt zentriert) eingestreut. Der Versuch wurde bei 16 °d durchgeführt. Anschließend wurde die Waschlauge durch ein Sieb abgegossen. Das Becherglas wurde mit sehr wenig kaltem Wasser über dem Sieb ausgespült. Es erfolgte eine 2fach-Bestimmung. Die Siebe wurden im Trockenschrank bei 40 °C ± 2 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und der Rückstand ausgewogen. Der Rückstand wird als Mittelwert aus den beiden Einzelbestimmungen in Prozent angegeben. Bei Abweichungen der Einzelergebnisse um mehr als 20 % voneinander werden weitere Versuche durchgeführt.

Für A, B und C lagen die Abweichungen signifikant unter 20 %, so daß keine weiteren Versuche durchgeführt werden mußten. Die Rückstände nach 1,5 Minuten betrugen für Additiv A 0 %, für B 17 % und für C wieder 0 %.

Patentansprüche

1. Verwendung eines pulverförmigen bis granularen Additivs für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln zur Wasserenthärtung der Wasch- oder Reinigungsflotte und gleichzeitigen Förderung der Schaumbildung in der Flotte, enthaltend Bicarbonat und organische Polycarbonsäuren, wobei zusätzlich ein Rohstoff oder Compound, der bzw. das bei einem Druck von 1 bar und Temperaturen unterhalb von 45 °C in fester Form vorliegt, unter den Verarbeitungsbedingungen aber als Schmelze vorliegt, wobei diese Schmelze als in Wasser löslicher Binder dient, enthalten ist, mit der Maßgabe, daß der Gehalt der Additive an Bicarbonat, organischen Polycarbonsäuren und Binder mindestens 60 Gew.-% beträgt und das Additiv Tenside in Mengen von 0 bis unterhalb 5 Gew.-% enthält.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Additiv verwendet wird, welches mehr als 30 Gew.-% Bicarbonat und 20 bis 50 Gew.-% Polycarbonsäure enthält.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Bicarbonat in dem Additiv immer größer ist als der Gehalt an organischer Polycarbonsäure.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Binder Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse bis 12000, insbesondere mit einer relativen Molekülmasse von 4000 oder von 6000, verwendet werden.
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein Additiv verwendet wird, welches 5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 7 bis 12 Gew.-% Binder enthält.
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Bicarbonat, organischen Polycarbonsäuren und Bindemittel in dem verwendeten Additiv oberhalb von 65 Gew.-% liegt.

- 16 -

7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Additiv frei von Bleichaktivatoren und/oder Bleichkatalysatoren ist.
8. Verwendung eines Additivs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 in Wasch- oder Reinigungsmitteln in Mengen von 3 bis 10 Gew.-%.
9. Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend ein pulverförmiges bis granulares Additiv, welches Bicarbonat und organische Polycarbonsäuren sowie einen Rohstoff oder ein Compound, der bzw. das bei einem Druck von 1 bar und Temperaturen unterhalb 45 °C in fester Form vorliegt, unter den Verfahrensbedingungen aber als Schmelze vorliegt, wobei dies Schmelze als in Wasser löslicher Binder dient, aufweist, mit den Maßgaben, daß der Gehalt des Additivs an Bicarbonat, organischen Polycarbonsäuren und Binder mindestens 60 Gew.-% beträgt, das Additiv Tenside in Mengen von 0 bis unterhalb 5 Gew.-% enthält und einen Rückstand (gemessen nach dem Rückstandstest) von maximal 10 % aufweist.
10. Mittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß es das pulverförmige bis granulare Additiv in Mengen von 3 bis 10 Gew.-% enthält.
11. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß das pulverförmige bis granulare Additiv frei von Bleichaktivatoren und/oder Bleichkatalysatoren ist.
12. Mittel nach Anspruch 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Additiv enthält, welches Bicarbonat, organische Polycarbonsäuren und Binder in Mengen von 80 bis 100 Gew.-% und Tenside in Mengen von 0 bis 5 Gew.-% aufweist, wobei ein tensidfreies Additiv bevorzugt ist.
13. Mittel nach einem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Additiv enthält, daß zu 2 bis 10 Gew.-% aus Duftstoffen und/oder zu weniger als 1 Gew.-% aus Farbstoffen besteht.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/00448

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C11D17/06 C11D3/10 C11D3/20 C11D3/37 C11D7/26
C11D7/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 534 525 A (UNILEVER) 31 March 1993 see claim 1 ---	1,3,9
A	DE 35 35 516 A (BUCHNER FRITZ ;OCKHUIZEN (NL); VRIES JAN ALBERT DE DR (NL); VRIES) 9 April 1987 ---	1-3,6,7, 9
A	CA 2 040 307 A (JORIKI INC) 13 October 1992 see examples --- -/--	1-3,9

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex:

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 June 1998

Date of mailing of the international search report

22/06/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Grittern, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/00448

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 9047 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D25, AN 90-352920 XP002030400 & JP 02 255 800 A (KAO CORP) cited in the application see abstract</p> <p>---</p>	1-4,9
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 403 (C-0753), 31 August 1990 & JP 02 151696 A (LION CORP), 11 June 1990, see abstract</p> <p>-----</p>	1,9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. .donal Application No

PCT/EP 98/00448

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0534525 A	31-03-1993	AU 651732 B	28-07-1994
		AU 2535592 A	01-04-1993
		CA 2078718 A	28-03-1993
		DE 69216191 D	06-02-1997
		DE 69216191 T	05-06-1997
		ES 2097860 T	16-04-1997
		JP 5202398 A	10-08-1993
		ZA 9207383 A	25-03-1994
DE 3535516 A	09-04-1987	AU 6378086 A	24-04-1987
		WO 8702052 A	09-04-1987
		EP 0239597 A	07-10-1987
CA 2040307 A	13-10-1992	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intr. Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/00448

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C11D17/06 C11D3/10 C11D3/20 C11D3/37 C11D7/26
C11D7/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 534 525 A (UNILEVER) 31. März 1993 siehe Anspruch 1	1, 3, 9
A	DE 35 35 516 A (BUCHNER FRITZ ; OCKHUIZEN (NL); VRIES JAN ALBERT DE DR (NL); VRIES) 9. April 1987	1-3, 6, 7, 9
A	CA 2 040 307 A (JORIKI INC) 13. Oktober 1992 siehe Beispiele	1-3, 9

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Juni 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

22/06/1998

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Grittern, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/00448

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 9047 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D25, AN 90-352920 XP002030400 & JP 02 255 800 A (KAO CORP) in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung -----</p>	1-4,9
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 403 (C-0753), 31.August 1990 & JP 02 151696 A (LION CORP), 11.Juni 1990, siehe Zusammenfassung -----</p>	1,9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/00448

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0534525 A	31-03-1993	AU 651732 B	28-07-1994
		AU 2535592 A	01-04-1993
		CA 2078718 A	28-03-1993
		DE 69216191 D	06-02-1997
		DE 69216191 T	05-06-1997
		ES 2097860 T	16-04-1997
		JP 5202398 A	10-08-1993
		ZA 9207383 A	25-03-1994
DE 3535516 A	09-04-1987	AU 6378086 A	24-04-1987
		WO 8702052 A	09-04-1987
		EP 0239597 A	07-10-1987
CA 2040307 A	13-10-1992	KEINE	